

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2025 年 6 月 12 日 (12.06.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/118596 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/36 (2006.01) **H01M 10/0525** (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2024/104988

(22) 国际申请日: 2024 年 7 月 11 日 (11.07.2024)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202311675944.4 2023年12月7日 (07.12.2023) CN

(71) 申请人: 宁德时代新能源科技股份有限公司 (**CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED**) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号 352100 (CN)。

(72) 发明人: 马建军 (**MA, Jianjun**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号 352100 (CN)。何立兵 (**HE, Libing**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号 352100 (CN)。

(74) 代理人: 北京市汉坤律师事务所 (**BELJING HAN KUN LAW OFFICES**); 中国北京市东城区东长安街1号东方广场C1座9层 100738 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,

BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) **Title:** SECONDARY BATTERY AND ELECTRICAL APPARATUS

(54) 发明名称: 二次电池及用电装置

5

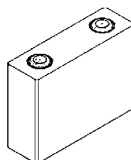


图 1

(57) **Abstract:** The present disclosure provides a secondary battery and an electrical apparatus. The secondary battery comprises a negative electrode sheet; the negative electrode sheet comprises a negative electrode current collector and a negative electrode film layer formed on at least one surface of the negative electrode current collector; the negative electrode film layer comprises a graphite material, and the tap density of the graphite material is 1.2 g/cm^3 - 1.4 g/cm^3 ; the difference value between the compaction density of the negative electrode film layer and the tap density of the graphite material is not less than 0.15 g/cm^3 .

(57) 摘要: 本公开提供一种二次电池及用电装置, 二次电池包括负极极片, 负极极片包括负极集流体以及形成于负极集流体至少一个表面上的负极膜层, 负极膜层包括石墨材料, 石墨材料的振实密度为 1.2 g/cm^3 - 1.4 g/cm^3 ; 且负极膜层的压实密度与石墨材料的振实密度的差值不小于 0.15 g/cm^3 。



WO 2025/118596 A1

说明书

二次电池及用电装置

交叉引用

本公开引用于 2023 年 12 月 7 日递交的名称为“二次电池及用电装置”的第 202311675944.4 号中国专利申请，其通过引用被全部并入本公开。

技术领域

本公开涉及电池技术领域，尤其涉及一种二次电池及用电装置。

背景技术

近年来，二次电池被广泛应用于水力、火力、风力和太阳能电站等储能电源系统，以及电动工具、电动自行车、电动摩托车、电动汽车、军事装备、航空航天等多个领域。

随着用电装置续航能力要求的不断提高，对二次电池的循环寿命有了更为严苛的要求。如何能够进一步提高二次电池的循环寿命是本领域技术人员亟需解决的技术问题。

发明内容

本公开的目的在于提供一种二次电池和用电装置，其能使二次电池的循环寿命得到改善。

本公开第一方面提供一种二次电池，其特征在于，包括负极极片，负极极片包括负极集流体以及形成于负极集流体至少一个表面上的负极膜层，负极膜层包括石墨材料，石墨材料的振实密度为 1.2g/cm^3 - 1.4g/cm^3 ；且负极膜层的压实密度与石墨材料的振实密度的差值大于等于 0.15g/cm^3 。

申请人发现高振实密度的石墨材料在低压实密度的极片中易于产生严重黑斑的原因是源于高振实密度的石墨材料易于形成紧密堆积，在较低的冷压压力下极片就能实现预期的低压实密度，较低的冷压压力使得极片在压实过程中石墨材料间的孔隙过大，石墨材料间接触较差，在化成过程中石墨材料与电解液间的电化学反应不及时，负极膜层中产生的气体无法及时排出，阻止该区域石墨材料继续嵌锂，满充后易于在负极表面形成严重的黑斑。上述极片在高温存储或者在多次充放电后会出现局部锂离子浓度分布不均，造成析锂导致容量衰减，容量保持率大幅恶化。本公开实施例打破现有技术中的偏见，采用高压实密度负极膜层搭配高振实密度石墨材料，该二次电池既能够充分发挥高振实密度石墨材料循环性能好的优势，又能够降低电池满充后在负极形成严重黑斑的概率，减少电池在长周期循环或高温存储后性能“跳水”的概率，提高了电池的循环稳定性和高温存储稳定性。

在本公开的任意实施方式中，负极膜层的压实密度小于等于 1.55g/cm^3 ，且大于等于

1.40g/cm³。

合理范围内的极片膜层压实密度不但能够降低电池满充后极片形成严重的黑斑的概率，还能够提高石墨材料颗粒在冷压过程中的完整度，维持极片内部的孔隙结构和较低的极片迂曲度，兼顾二次电池长的循环稳定性和高的动力学性能。

在本公开的任意实施方式中，石墨材料包括一次颗粒。在一些实施例中，基于石墨材料的颗粒总数量计，石墨材料中一次颗粒的数量占比大于等于 85%。在一些示例性实施例中，基于石墨材料的颗粒总数量计，石墨材料中一次颗粒的数量占比为 85%-100%。

相比于二次颗粒，一次颗粒可以有效降低晶界含量，减少石墨材料与电解液副反应的发生概率，提高极片的均一性，通过高比例的一次颗粒含量改善二次电池的循环稳定性。

在本公开的任意实施方式中，石墨材料的 Dv1 为 1.5μm-3.0μm。在一些实施例中，石墨材料的 Dv1 为 1.6μm-2.8μm。

申请人发现石墨材料的 Dv1 粒径对二次电池的电化学表现具有重要影响。石墨材料具有合适范围内的 Dv1 既能够使得负极膜层中具有一定比例的细粉，即小粒径石墨材料，有利于提高负极膜层的电接触，改善动力学性能，使得化成产气截至 SOC 提前，降低电池制备过程中产生严重黑斑的概率和电池循环使用或存储时电化学表现发生“跳水”的概率；又可以减少小粒径石墨材料堵塞负极膜层孔隙的概率，维持正常的极片孔隙使得电解液具有高浸润性，降低负极析锂风险，改善电池的循环稳定性和高温存储稳定性。

在本公开的任意实施方式中，石墨材料的 Dv50 为 12μm-16μm。在一些实施例中，石墨材料的 Dv50 为 13μm-15μm。

该石墨材料具有大的体积分布粒径 Dv50，有利于负极膜层的颗粒之间形成合理的孔道结构，有利于电解液充分浸润负极极片，减小极片局部极化的可能性，减少负极出现黑斑现象对电池的循环寿命和存储稳定性的影响。

在本公开的任意实施方式中，石墨材料的粒度分布 (Dv90-Dv10)/Dv50 为 1.2-1.7。在一些实施例中，石墨材料的粒度分布 (Dv90-Dv10)/Dv50 为 1.35-1.60。

粒度分布在上述范围内的石墨材料能够降低由于粒径差距较大引起的活性离子在石墨材料中分布不均匀，减少小粒径的石墨材料与电解液的副反应，改善二次电池的循环性能和存储稳定性。

在本公开的任意实施方式中，石墨材料的比表面积为 0.6m²/g-1.5m²/g。在一些实施例中，石墨材料的比表面积为 0.9m²/g-1.4m²/g。

石墨材料具有小的比表面积，能够减少石墨材料与电解液的副反应的发生概率，提高电池的循环性能和存储稳定性。

在本公开的任意实施方式中，石墨材料的吸油值不超过 45ml/100g。在一些实施例中，石墨材料的吸油值为 30ml/100g-45ml/100g。

石墨材料的吸油值能够在一定程度上反映石墨材料在负极浆料中的分散性。石墨材料的吸油值大，意味着石墨材料在分散过程中需要浸润更多的分散剂，如羧甲基纤维素钠，浆料更容易沉降，导致极片涂布过程质量不稳定，冷压后极片厚度不均匀。吸油值在上述范围内的石墨材料既能够对于电解液具有良好的浸润性，使得二次电池具有良好的动力学性能和循环稳定性；又能够在搅拌过程中维持好的颗粒分散度，不容易因石墨

材料对分散剂过多的吸附造成浆料沉降，使得极片涂布具有较宽的工艺窗口，极片具有良好的均一性。

在本公开的任意实施方式中，石墨材料的石墨化度为 88%-93%。在一些实施例中，石墨材料的石墨化度为 89%-92%。

控制石墨化程度在上述范围内既能够兼顾石墨材料的容量，又可以实现石墨活性材料在充电过程中较小的体积变化，有利于循环稳定性的提高。

在本公开的任意实施方式中，负极膜层的面密度为 $7\text{mg}/\text{cm}^2 \sim 14\text{mg}/\text{cm}^2$ 。在一些实施例中，负极膜层的面密度为 $9\text{mg}/\text{cm}^2 \sim 12\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

在本公开的任意实施方式中，石墨材料包括人造石墨。

本公开第二方面提供一种用电装置，其包括本公开第一方面的二次电池。

附图说明

为了更清楚地说明本公开实施例的技术方案，下面将对本公开实施例中所需要使用的附图作简单地介绍。显而易见地，下面所描述的附图仅仅是本公开的一些实施方式，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据附图获得其他的附图。

图 1 是本公开的二次电池的一实施方式的示意图。

图 2 是本公开的二次电池的一实施方式的分解示意图。

图 3 是本公开的电池模块的一实施方式的示意图。

图 4 是本公开的电池包的一实施方式的示意图。

图 5 是图 4 所示的电池包的实施方式的分解示意图。

图 6 是包含本公开的二次电池作为电源的用电装置的一实施方式的示意图。

在附图中，附图未必按照实际的比例绘制。附图标记说明如下：1 电池包，2 上箱体，3 下箱体，4 电池模块，5 二次电池，51 壳体，52 电极组件，53 盖板。

具体实施方式

以下，适当地参照附图详细说明具体公开了本公开的二次电池及用电装置的实施方式。但是会有省略不必要的详细说明书的情况。例如，有省略对已众所周知的事项的详细说明、实际相同结构的重复说明的情况。这是为了避免以下的说明不必要地变得冗长，便于本领域技术人员的理解。此外，附图及以下说明是为了本领域技术人员充分理解本公开而提供的，并不旨在限定权利要求书所记载的主题。

本公开所公开的“范围”以下限和上限的形式来限定，给定范围是通过选定一个下限和一个上限进行限定的，选定的下限和上限限定了特别范围的边界。这种方式进行限定的范围可以是包括端值或不包括端值的，并且可以进行任意地组合，即任何下限可以与任何上限组合形成一个范围。例如，如果针对特定参数列出了 60-120 和 80-110 的范围，理解为 60-110 和 80-120 的范围也是预料到的。此外，如果列出的最小范围值 1 和 2，和如果列出了最大范围值 3，4 和 5，则下面的范围可全部预料到：1-3、1-4、1-5、2-3、2-4 和 2-5。在本公开中，除非有其他说明，数值范围“a-b”表示 a 到 b 之间的任意实数组合的缩

略表示，其中 a 和 b 都是实数。例如数值范围“0-5”表示本文中已经全部列出了“0-5”之间的全部实数，“0-5”只是这些数值组合的缩略表示。另外，当表述某个参数为 ≥ 2 的整数，则相当于公开了该参数为例如整数 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 等。

如果没有特别的说明，本公开的所有实施方式以及可选实施方式可以相互组合形成新的技术方案，并且这样的技术方案应被认为包含在本公开的公开内容中。

如果没有特别的说明，本公开的所有技术特征以及可选技术特征可以相互组合形成新的技术方案，并且这样的技术方案应被认为包含在本公开的公开内容中。

如果没有特别的说明，本公开的所有步骤可以顺序进行，也可以随机进行，优选是顺序进行的。例如，所述方法包括步骤 (a) 和 (b)，表示所述方法可包括顺序进行的步骤 (a) 和 (b)，也可以包括顺序进行的步骤 (b) 和 (a)。例如，所述提到所述方法还可包括步骤 (c)，表示步骤 (c) 可以任意顺序加入到所述方法，例如，所述方法可以包括步骤 (a)、(b) 和 (c)，也可包括步骤 (a)、(c) 和 (b)，也可以包括步骤 (c)、(a) 和 (b) 等。

如果没有特别的说明，本公开所提到的“包括”和“包含”表示开放式，也可以是封闭式。例如，所述“包括”和“包含”可以表示还可以包括或包含没有列出的其他组分，也可以仅包括或包含列出的组分。

如果没有特别的说明，在本公开中，术语“或”是包括性的。举例来说，短语“A 或 B”表示“A，B，或 A 和 B 两者”。更具体地，以下任一条件均满足条件“A 或 B”：A 为真（或存在）并且 B 为假（或不存在）；A 为假（或不存在）而 B 为真（或存在）；或 A 和 B 都为真（或存在）。

如果没有特别的说明，本公开中使用的术语具有本领域技术人员通常所理解的公知含义。

如果没有特别的说明，本公开中提到的各参数的数值可以用本领域常用的各种测试方法进行测定，例如，可以按照本公开给出的测试方法进行测定。

如果没有特别的说明，在本公开中，术语“活性离子”是指能在二次电池正极和负极之间往返嵌入和脱出的离子，包括但不限于锂离子。

在本公开中，术语“多个”、“多种”是指两个或两种以上。

随着新能源行业的不断发展，锂电池储能系统得到了愈发广泛的关注。锂电池储能系统是一种利用锂电池进行能量储存的装置，它既可以存储太阳光伏、风能等可再生能源产生的能量，也可作为电网的辅助设施。相比于动力电池，储能电池更关注电池的循环寿命。为了追求电池的长循环寿命，研发人员通常会选择具有高振实密度的负极材料搭配以低的极片膜层压实密度，因为高振实密度的负极材料在极片冷压过程中受到的压力较小，有利于保持颗粒的完整性以及颗粒内部的低应力，降低副反应发生概率的同时维持极片的长周期孔道结构，保证嵌锂路径通畅、减小极化，提供电池在长循环周期的动力学性能，改善电池的循环寿命。但是，申请人在研发过程中发现，该负极极片在满充后易于在负极表面形成黑斑，对极片的外观和品质产生不利影响，且黑斑现象严重的极片在多次充放电后会导致局部锂离子浓度分布不均，造成析锂导致容量“跳水”，无法满足长循环寿命电池的使用需求和存储需求。

基于此，本公开提供了一种二次电池，包括负极极片，所述负极极片包括负极集流

体以及形成于所述负极集流体至少一个表面上的负极膜层，所述负极膜层包括石墨材料，所述石墨材料的振实密度为 1.2 g/cm^3 - 1.4 g/cm^3 ；且所述负极膜层的压实密度与所述石墨材料的振实密度的差值大于等于 0.15 g/cm^3 。

在本文中，术语“振实密度”指在规定条件下容器中的粉未经振实后所测得的单位容积的质量。

本公开中，石墨材料的振实密度可以采用本领域已知的方法进行测试，作为示例，可参照 GB/T 5162-2006，使用粉体振实密度测试仪进行测定。测试仪器可以采用丹东百特 BT-301，测试参数如下：振动频率 250 ± 15 次/分钟，振幅 3 ± 0.2 毫米 (mm)，振动次数 5000 次，量筒 25 毫升 (mL)。

在一些实施方式中，所述石墨材料的振实密度为 1.2 g/cm^3 、 1.25 g/cm^3 、 1.3 g/cm^3 、 1.35 g/cm^3 、 1.4 g/cm^3 或任意二者间的数值范围。

本公开中，负极膜层的压实密度可以采用本领域已知的方法进行测试。作为示例，使用电子天平对面积为 S 的负极极片测试样品进行称重，重量记为 W1，并使用万分尺测得负极极片的厚度 T1。然后将上述称重后的极片膜层擦拭掉，称量负极集流体的重量，记为 W2，并使用万分尺测得负极集流体的厚度 T2。则负极膜层的压实密度 $PD = (W1 - W2) / [(T1 - T2) \times S]$ 。

在一些实施方式中，所述负极膜层的压实密度与所述石墨材料的振实密度的差值为 0.15 g/cm^3 、 0.16 g/cm^3 、 0.17 g/cm^3 、 0.18 g/cm^3 、 0.19 g/cm^3 、 0.2 g/cm^3 、 0.21 g/cm^3 、 0.22 g/cm^3 、 0.23 g/cm^3 、 0.24 g/cm^3 、 0.25 g/cm^3 或任意二者间的数值范围。

申请人发现高振实密度的石墨材料在低压实密度的极片中易于产生严重黑斑的原因是源于高振实密度的石墨材料易于形成紧密堆积，在较低的冷压压力下极片就能实现预期的低压实密度，较低的冷压压力使得极片在压实过程中石墨材料间的孔隙过大，石墨材料间接触较差，在化成过程中石墨材料与电解液间的电化学反应不及时，负极膜层中产生的气体无法及时排出，阻止该区域石墨材料继续嵌锂，满充后易于在负极表面形成严重的黑斑。上述极片在高温存储或者在多次充放电后会出现局部锂离子浓度分布不均，造成析锂导致容量衰减，容量保持率大幅恶化。本公开实施例打破现有技术中的偏见，采用高压实密度负极膜层搭配高振实密度石墨材料，该二次电池既能够充分发挥高振实密度石墨材料循环性能好的优势，又能够降低电池满充后在负极形成严重黑斑的概率，减少电池在长周期循环或高温存储后性能“跳水”的概率，提高了电池的循环稳定性和高温存储稳定性。

在一些实施方式中，所述负极膜层的压实密度小于等于 1.55 g/cm^3 ，且大于等于 1.40 g/cm^3 。

在一些实施方式中，所述负极膜层的压实密度为 1.40 g/cm^3 、 1.43 g/cm^3 、 1.46 g/cm^3 、 1.49 g/cm^3 、 1.52 g/cm^3 、 1.55 g/cm^3 或任意二者间的数值范围。

合理范围内的极片膜层压实密度不但能够降低电池满充后在负极极片表面形成严重的黑斑的概率，还能够提高石墨材料颗粒在冷压过程中的完整度，维持极片内部的孔隙结构和较低的极片迂曲度，兼顾二次电池长的循环稳定性和高的动力学性能。

在一些实施方式中，所述石墨材料包括一次颗粒。在一些实施例中，基于所述石墨材料的颗粒总数量计，所述石墨材料中一次颗粒的数量占比大于等于 85%。在一些实施例

中，基于所述石墨材料的颗粒总数量计，石墨材料中一次颗粒的数量占比为 85%-100%。

在本文中，术语“一次颗粒”指非团聚态的颗粒。

在本公开中，石墨材料中的一次颗粒数量占比可以采用本领域已知的方法进行测试，作为示例，在负极膜层中任取一个测试样品，在该测试样品中任取多个测试区域，采用扫描电子显微镜获取多个测试区域的图像，统计各个图像中一次颗粒形貌的石墨材料颗粒的个数占石墨材料颗粒总个数的比例，多个统计结果的平均值即为石墨材料中的一次颗粒的数量占比。

在一些实施方式中，基于所述石墨材料的颗粒总数量计，所述石墨材料中一次颗粒的数量占比为 85%、86%、87%、88%、89%、90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、99%、100%或任意二者间的数值范围。

相比于二次颗粒，一次颗粒可以有效降低晶界含量，减少石墨材料与电解液副反应的发生概率，提高极片的均一性，通过高比例的一次颗粒含量进一步改善二次电池的循环稳定性。

在一些实施方式中，所述石墨材料的 Dv1 为 1.5 微米 (μm)-3.0 μm 。在一些实施例中，石墨材料的 Dv1 为 1.6 μm -2.8 μm 。

在本文中，术语“Dv1”、“Dv50”、“Dv90”、“Dv10”分别指在粒度分布曲线中，材料累计体积分布数达到 1%、50%、90%、10%时所对应的粒径。

本公开中，石墨材料的体积分布粒径 Dv1、Dv50、Dv90、Dv10 可以采用本领域已知的方法进行测试，作为示例，参照 GB/T 19077-2016，采用激光粒度分析仪进行测定。测试仪器可以为英国马尔文仪器有限公司的 Mastersizer 3000 型激光粒度分析仪。

在一些实施方式中，所述石墨材料的 Dv1 为 1.5 μm 、1.6 μm 、1.7 μm 、1.8 μm 、1.9 μm 、2.0 μm 、2.1 μm 、2.2 μm 、2.3 μm 、2.4 μm 、2.5 μm 、2.6 μm 、2.7 μm 、2.8 μm 、2.9 μm 、3.0 μm 或任意二者间的数值范围。

申请人发现石墨材料的 Dv1 粒径对二次电池的电化学表现具有重要影响。石墨材料具有合适范围内的 Dv1 既能够使得负极膜层中具有一定比例的细粉，即小粒径石墨材料，有利于提高负极膜层的电接触，改善动力学性能，使得化成产气截至 SOC 提前，降低电池制备过程中产生严重黑斑的概率和电池循环使用时电化学表现发生“跳水”的概率；又可以减少小粒径石墨材料堵塞负极膜层孔隙的概率，维持正常的极片孔隙使得电解液具有高浸润性，降低负极析锂风险，进一步改善电池的循环稳定性。

在一些实施方式中，所述石墨材料的 Dv50 为 12 μm -16 μm 。在一些实施例中，石墨材料的 Dv50 为 13 μm -15 μm 。

在一些实施方式中，所述石墨材料的 Dv50 为 12 μm 、13 μm 、14 μm 、15 μm 、16 μm 或任意二者间的数值范围。

该石墨材料具有大的体积分布粒径 Dv50，有利于负极膜层的颗粒之间形成合理的孔道结构，有利于电解液充分浸润负极极片，减小极片局部极化的可能性，减少负极出现黑斑现象对电池的循环寿命和存储稳定性的影响。

在一些实施方式中，所述石墨材料的粒度分布 (Dv90-Dv10)/Dv50 为 1.2-1.7。在一些实施例中，石墨材料的粒度分布 (Dv90-Dv10)/Dv50 为 1.35-1.60。

在一些实施方式中，所述石墨材料的粒度分布 (Dv90-Dv10)/Dv50 为 1.2、1.25、

1.3、1.35、1.4、1.45、1.5、1.55、1.6、1.65、1.7 或任意二者间的数值范围。

粒度分布在上述范围内的石墨材料能够降低由于粒径差距较大引起的活性离子在石墨材料中分布不均匀，减少小粒径的石墨材料与电解液的副反应，改善二次电池的循环性能和存储稳定性。

在一些实施方式中，石墨材料的比表面积为 $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$ - $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 。在一些实施例中，石墨材料的比表面积为 $0.9 \text{ m}^2/\text{g}$ - $1.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

本公开中，石墨材料的比表面积可以采用本领域已知的方法进行测试，作为示例，参照 GB/T 19587-2017，采用氮气吸附比表面积分析测试方法测试，并用 BET (Brunauer Emmett Teller)法计算得出。测试仪器可以为美国 Micromeritics 公司的 Tri-Star 3020 型比表面积孔径分析测试仪。

在一些实施方式中，石墨材料的比表面积为 $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $1.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $1.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $1.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 或任意二者间的数值范围。

石墨材料具有小的比表面积，能够减少石墨材料与电解液的副反应的发生概率，提高电池的循环性能和存储稳定性。

在一些实施方式中，石墨材料的吸油值小于等于 45 毫升 (ml) /100 克 (g)。在一些实施例中，石墨材料的吸油值为 30ml/100g-45ml/100g。

在本文中，术语“吸油值”是指 100g 石墨材料所能吸收的亚麻仁油的体积。例如，石墨材料的吸油值为 40ml/100g 是指 100g 的石墨材料能够吸收 40ml 的亚麻仁油。

石墨材料的吸油值可以采用本领域已知的方法和设备进行测试，示例如下：分别获取测试用油和石墨材料样品，并设置吸油值测试仪的扭矩阈值；将油恒速加入到吸油值测试仪混合室内的样品上，随着样品吸油量的增加，样品与油的混合物的黏度不断增加，当混合物的黏度达到吸油值测试仪预设的扭矩阈值时，停止并计算出单位质量的样品吸收油的体积，该值即为该样品的吸油值 QI。其中试用油为亚麻仁油 (DBP)，所述扭矩阈值为 1 牛 (N)。

在一些实施方式中，石墨材料的吸油值为 30ml/100g、31ml/100g、32ml/100g、33ml/100g、34ml/100g、35ml/100g、36ml/100g、37ml/100g、38ml/100g、39ml/100g、40ml/100g、41ml/100g、42ml/100g、43ml/100g、44ml/100g、45ml/100g 或任意二者间的数值范围。

石墨材料的吸油值能够在一定程度上反映石墨材料在负极浆料中的分散性。石墨材料的吸油值大，意味着石墨材料在分散过程中需要浸润更多的分散剂，如羧甲基纤维素钠，浆料更容易沉降，导致极片涂布过程质量不稳定，冷压后极片厚度不均匀。吸油值在上述范围内的石墨材料既能够对于电解液具有良好的浸润性，使得二次电池具有良好的动力学性能和循环稳定性；又能够在搅拌过程中维持好的颗粒分散度，不容易因石墨材料对分散剂过多的吸附造成浆料沉降，使得极片涂布具有较宽的工艺窗口，极片具有良好的均一性。

在一些实施方式中，石墨材料的石墨化度为 88%-93%。在一些实施例中，石墨材料的石墨化度为 89%-92%。

在本文中，术语“石墨化度”指衡量碳原子形成密排六方石墨晶体结构的程度的指标。

本公开中，石墨材料的石墨化度可以采用本领域已知的方法进行测试，作为示例，

使用 X 射线衍射仪（如 BrukerD8Discover）进行测试，参考 JISK0131-1996、JB/T4220-2011，得到石墨材料晶体结构中（002）晶面的平均层间距 d_{002} ，然后根据公式 $g=(0.344-d_{002})/(0.344-0.3354) \times 100\%$ 计算得出石墨化度。上式中， d_{002} 是以纳米（nm）表示的石墨材料晶体结构中（002）晶面的平均层间距。

在一些实施方式中，石墨材料的石墨化度为 88%、89%、90%、91%、92%、93% 或任意二者间的数值范围。

控制石墨化程度在上述范围内既能够兼顾石墨材料的容量，又可以实现石墨活性材料在充电过程中较小的体积变化，有利于循环稳定性的进一步提高。

在一些实施方式中，负极膜层的面密度为 7 毫克/厘米²（mg/cm²）-14mg/cm²。在一些实施例中，负极膜层的面密度为 9mg/cm²~12mg/cm²。

本公开中，负极膜层的面密度可以采用本领域已知的方法进行测试。作为示例，取经冷压后的负极极片，冲切成面积为 S1 的小圆片，称其重量，记录为 M1。然后将上述称重后的负极极片的负极膜层擦拭掉，称量负极集流体的重量，记录为 M0，负极膜层的面密度 = (负极极片的重量 M1 - 负极集流体的重量 M0) / S1。

在一些实施方式中，负极膜层的面密度为 7mg/cm²、8mg/cm²、9mg/cm²、10mg/cm²、11mg/cm²、12mg/cm²、13mg/cm²、14mg/cm² 或任意二者间的数值范围。

在一些实施方式中，石墨材料包括人造石墨。

在一些实施方式中，石墨材料的制备方法包括以下步骤：提供原料，原料包括石油焦、针状焦、沥青焦中的至少一种，基于原料结构的总体积计，原料中镶嵌型结构和区域型结构体积占比大于等于 60%；处理原料获得中间品；对中间品进行石墨化处理得到石墨材料。

本文中，术语“石油焦”指石油渣油或者石油沥青经过高温碳化后形成的焦，称为石油焦。

本文中，术语“针状焦”指煤焦油沥青或者石油沥青，经过液相碳化生成各向异性中间相后，再经过高温碳化等工艺，可以生成针状纹理的焦。

本文中，术语“沥青焦”指煤焦油沥青经过高温碳化后生成的固体材料。

在一些实施方式中，所述原料包括石油焦。

石油焦具有优异的各向异性，有利于制备低石墨度、低膨胀的石墨材料，有利于电池的长循环寿命，同时石油焦具有高压实密度和高克容量，利于提高电池的能量密度，另外石油焦的来源更广泛，利于工业化生产。

上述原料通常包括镶嵌型、区域型和纤维型结构中的至少一种。通常，根据焦料在偏光显微镜下的形态特征和等色区尺寸，将尺寸小于 30μm 的等色区显微结构判定为镶嵌型；将尺寸大于 30μm 的等色区显微结构判定为区域型，将各向异性的条带状等色区判定为纤维型结构。

本公开中，原料中镶嵌型结构和区域型结构占比可以采用本领域已知的方法进行测试，作为示例，按 GB 1997-89 规定取原料，将破碎到 1mm 的原料混匀，缩分出 40g~50g，采用方孔筛取 0.07mm~1.0mm 级试样 4g~5g 用于制片；按 MT 116.1-86 规定制备粉焦及块焦光片，粉焦光片直径不得小于 22mm，其中胶结物所占体积应小于 1/3；将试样放置在带有胶泥的载片上压平后置于载物台上准焦，校正显微镜后调节起偏镜、检

偏镜、使之正交。插入石青检板(1λ)，使视域呈现一级红的干涉色；确定移动尺步长，保证 400 个以上有效测点均匀分布，点距以 0.3mm~0.5mm、行距一般以 0.5mm~0.8mm 为宜。从试样的一端开始，判定十字丝交点下的显微结构类别，以镶嵌型结构和区域型结构光学组织的有效测点数除以统计的总的测试点数作为原料中镶嵌型结构和区域型结构的体积占比。

在一些实施方式中，基于所述原料结构的总体积计，所述原料中镶嵌型结构和区域型结构体积占比为 60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、100%或任意二者间的数值范围。

原料中镶嵌型结构和区域型结构体积占比较高的前驱体具有较高的各向同性，利于制备石墨化度较低的石墨材料，降低晶格在充放电循环过程中的膨胀率，提高电池的循环稳定性。

在一些实施方式中，石墨化处理的功率为设备额定功率的 70%-90%。

在一些实施例中，石墨化处理的功率为设备额定功率的 70%、75%、80%、85%、90%或任意二者间的数值范围。可以理解，石墨化处理设备是指任何能够进行石墨化处理的装置，包括但不限于艾奇逊炉、箱式炉、内串炉、连续石墨化、电煅炉、中频炉、管式炉等装置。其中，不同厂家生产的石墨化处理设备的额定功率可能不同，可以根据实际情况自行选取即可。

本公开采用的石墨化处理功率需要低于石墨化处理设备的额定功率，以实现石墨化处理过程中温度场的均匀性。确保材料克容量的一致性，有利于提高电池的循环寿命。

在一些实施方式中，石墨化处理的最大功率为 23000 瓦 (W) -25000W。

在一些实施例中，石墨化处理的最大功率为 23000W、23500W、24000W、24500W、25000W 或任意二者间的数值范围。

通过控制石墨化处理的最大功率能够有效控制石墨材料在热处理过程中的石墨化度，有利于提高电池的循环寿命。

在一些实施方式中，石墨化处理在最大功率时的恒功率时间为 10 小时 (h) -50h。

在一些实施方式中，石墨化处理在最大功率时的恒功率时间为 10h、13h、16h、19h、22h、25h、30h、35h、40h、45h、50h 或任意二者间的数值范围。

在一些实施方式中，石墨化处理设备为内串炉，石墨化处理在最大功率的时间为 10h-30h。

在一些实施方式中，石墨化处理设备为艾奇逊炉，石墨化处理在最大功率的时间为 30h-50h。

合适的石墨化处理时间既不容易导致前驱体发生过度重排，造成石墨化处理后的石墨材料比表面积偏高，循环性能恶化；又能有效提高石墨材料的克容量，从而利于二次电池的能量密度和循环寿命的同步提高。

在一些实施方式中，所述处理原料具体包括以下步骤：破碎、整形和分级所述原料，获得二次原料；去除二次原料中一定比例的细粉，去除的细粉质量为二次原料总质量的 15%-45%，得到前驱体，其中，细粉的 Dv50 为 3μm-7μm，且 Dv99 小于等于 30μm。

在一些实施例中，将原料进行破碎处理的在步骤中，可以使用破碎机，如颚式破碎机对原料进行破碎处理。例如可以先将原料破碎至设定粒径后再进行过筛处理，如 3-20

目筛网。

在一些实施例中，将原料进行整形处理的在步骤中，可以使用整形机对破碎后的原料进行整形处理。整形处理可以减少破碎后的原料表面的毛刺，利于获得圆润的石墨材料。

在一些实施例中，将原料进行分级处理的在步骤中，可以使用气流分级机对整形后的原料进行分级处理。在一些实施例中，引风频率可以大于等于 20 赫兹（Hz），分级频率可以大于等于 65Hz。分级处理可以降低前驱体中的大颗粒和小颗粒的含量。

在一些实施例中，基于二次原料的总质量计，去除二次原料中的细粉比例为 10%、15%、20%、25%、30%、35%中的任意值或其中任意两值组成的范围。

通过控制去除细粉比例在合适范围内，可以控制石墨材料的体积分布粒径 $Dv1$ 在合适范围内，既能使得极片具有优异的吸液速率，电解液能充分浸润负极极片，还能使得石墨颗粒与石墨颗粒之间具有优异的电接触，综合改善电池的循环性能。

在一些实施方式中，前驱体的体积分布粒径 $Dv50$ 为 $12\mu\text{m}$ - $18\mu\text{m}$ 。

在一些实施例中，前驱体的体积分布粒径 $Dv50$ 为 $12\mu\text{m}$ 、 $13\mu\text{m}$ 、 $14\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 、 $16\mu\text{m}$ 、 $17\mu\text{m}$ 、 $18\mu\text{m}$ 或任意二者间的数值范围。

在一些实施方式中，前驱体的 $(Dv90-Dv10)/Dv50$ 为 1.3-2.0。

在一些实施例中，前驱体的 $(Dv90-Dv10)/Dv50$ 为 1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0 或任意二者间的数值范围。

控制前驱体的体积分布粒径 $Dv50$ 或 $(Dv90-Dv10)/Dv50$ 在合适范围内，利于控制石墨材料的体积分布粒径 $Dv50$ 或 $(Dv90-Dv10)/Dv50$ 在合适范围内，可以提高电池的循环性能。

本公开对二次电池种类没有特别的限制，例如，二次电池可以为锂离子电池等。通常情况下，二次电池包括正极极片、负极极片以及电解质等。在二次电池充放电过程中，活性离子在所述正极极片和所述负极极片之间往返嵌入和脱出，所述电解质在所述正极极片和所述负极极片之间起到传导活性离子的作用。本公开对所述电解质的种类没有特别的限制，可根据实际需求进行选择。例如，所述电解质可以选自固态电解质及液态电解质（即电解液）中的至少一种。采用电解液的二次电池、以及一些采用固态电解质的二次电池中，还可以包括隔离膜，所述隔离膜设置在所述正极极片和所述负极极片之间，起到隔离的作用。

[负极极片]

在一些实施例中，所述负极极片包括负极集流体以及设置在所述负极集流体至少一个表面上的负极膜层。例如，所述负极集流体具有在自身厚度方向相对的两个表面，所述负极膜层设置在所述负极集流体的两个相对表面中的任意一者或两者上。

在一些实施例中，所述负极膜层包括本公开实施方式第一方面的石墨材料或通过本公开实施方式第二方面所述的方法制备得到的石墨材料。由此能使二次电池兼顾高首次库伦效率、高能量密度以及良好的循环性能和存储稳定性。

在一些实施例中，所述负极膜层还可以进一步包括除了上述石墨材料以外的其他负极活性材料。在一些实施例中，所述其他负极活性材料包括但不限于常规天然石墨、人造石墨、软碳、硬碳、硅基材料、锡基材料和钛酸锂中的一种或多种。所述硅基材料可

包括单质硅、硅氧化物、硅碳复合物、硅氮复合物和硅合金材料中的一种或多种。所述锡基材料可包括单质锡、锡氧化物和锡合金材料中的一种或多种。

在一些实施例中，所述负极膜层还包括负极导电剂。本公开对所述负极导电剂的种类没有特别的限制，作为示例，所述负极导电剂可包括超导碳、导电石墨、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯和碳纳米纤维中的一种或多种。

在一些实施例中，所述负极膜层还包括负极粘结剂。本公开对所述负极粘结剂的种类没有特别的限制，作为示例，所述负极粘结剂可包括丁苯橡胶（SBR）、水溶性不饱和树脂 SR-1B、水性丙烯酸类树脂（例如，聚丙烯酸 PAA、聚甲基丙烯酸 PMAA、聚丙烯酸钠 PAAS）、聚丙烯酰胺（PAM）、聚乙烯醇（PVA）、海藻酸钠（SA）和羧甲基壳聚糖（CMCS）中的一种或多种。

在一些实施例中，所述负极膜层还包括其他助剂。作为示例，其他助剂可包括增稠剂，例如，羧甲基纤维素钠（CMC）、PTC 热敏电阻材料等。

在一些实施例中，所述负极集流体可采用金属箔片或复合集流体。作为金属箔片的示例，可采用铜箔。所述复合集流体可包括高分子材料基层以及形成于所述高分子材料基层至少一个表面上的金属材料层。作为示例，所述金属材料可包括铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银和银合金中的一种或多种。作为示例，所述高分子材料基层可包括聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚苯乙烯（PS）和聚乙烯（PE）中的一种或多种。

所述负极膜层通常是将负极浆料涂布在负极集流体上，经干燥、冷压而成的。所述负极浆料通常是将负极活性材料、导电剂、粘结剂、其他助剂分散于溶剂中并搅拌均匀而形成的。溶剂可以是 N-甲基吡咯烷酮（NMP）或去离子水，但不限于此。

所述负极极片并不排除除了所述负极膜层之外的其他附加功能层。例如，在一些实施例中，本公开所述的负极极片还包括夹在所述负极集流体和所述负极膜层之间、设置在所述负极集流体表面的导电底涂层（例如由导电剂和粘结剂组成）；在一些实施例中，本公开所述的负极极片还包括覆盖在所述负极膜层表面的保护层。

[正极极片]

在一些实施例中，所述正极极片包括正极集流体以及设置在所述正极集流体至少一个表面的正极膜层。例如，所述正极集流体具有在自身厚度方向相对的两个表面，所述正极膜层设置于所述正极集流体的两个相对表面中的任意一者或两者上。

所述正极集流体可采用金属箔片或复合集流体。作为金属箔片的示例，可采用铝箔。所述复合集流体可包括高分子材料基层以及形成于所述高分子材料基层至少一个表面上的金属材料层。作为示例，所述金属材料可包括铝、铝合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银和银合金中的一种或多种。作为示例，所述高分子材料基层可包括聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚苯乙烯（PS）和聚乙烯（PE）中的一种或多种。

所述正极膜层通常包含正极活性材料、粘结剂和导电剂。所述正极膜层通常是将正极浆料涂布在所述正极集流体上，经干燥、冷压而成的。所述正极浆料通常是将正极活性材料、导电剂、粘结剂以及任意的其他组分分散于溶剂中并搅拌均匀而形成的。溶剂可以是 N-甲基吡咯烷酮（NMP），但不限于此。作为示例，用于正极膜层的粘结剂可包

括聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚四氟乙烯 (PTFE)、偏氟乙烯-四氟乙烯-丙烯三元共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物和含氟丙烯酸酯树脂中的一种或多种。作为示例,用于正极膜层的导电剂包括超导碳、导电石墨、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯和碳纳米纤维中的一种或多种。

所述正极活性材料可采用本领域公知的用于二次电池的正极活性材料。

当本公开的二次电池为锂离子电池时,所述正极活性材料所述正极活性材料可包括但不限于含锂过渡金属氧化物、含锂磷酸盐及其各自的改性化合物中的一种或多种。所述锂过渡金属氧化物的示例可包括但不限于锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、锂镍钴氧化物、锂锰钴氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物及其各自的改性化合物中的一种或多种。所述含锂磷酸盐的示例可包括但不限于磷酸铁锂、磷酸铁锂与碳的复合材料、磷酸锰锂、磷酸锰锂与碳的复合材料、磷酸锰铁锂、磷酸锰铁锂与碳的复合材料及其各自的改性化合物中的一种或多种。

在一些实施例中,为了进一步提高二次电池的能量密度,用于锂离子电池的正极活性材料可以包括通式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_e\text{A}_f$ 的锂过渡金属氧化物及其改性化合物中的一种或多种。 $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0.5 \leq b < 1$, $0 < c < 1$, $0 < d < 1$, $1 \leq e \leq 2$, $0 \leq f \leq 1$, M 选自 Mn、Al、Zr、Zn、Cu、Cr、Mg、Fe、V、Ti 和 B 中的一种或多种, A 选自 N、F、S 和 Cl 中的一种或多种。

在一些实施例中,作为示例,用于锂离子电池的正极活性材料可包括 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM333)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523)、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM622)、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811)、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 和 LiMnPO_4 中的一种或多种。

在本公开中,上述各正极活性材料的改性化合物可以是对所述正极活性材料进行掺杂改性和/或表面包覆改性。

[电解质]

在一些实施例中,所述电解质采用电解液,所述电解液包括电解质盐和溶剂。

所述电解质盐的种类不受具体的限制,可根据实际需求进行选择。

当本公开的二次电池为锂离子电池时,作为示例,所述电解质盐可包括六氟磷酸锂 (LiPF_6)、四氟硼酸锂 (LiBF_4)、高氯酸锂 (LiClO_4)、六氟砷酸锂 (LiAsF_6)、双氟磺酰亚胺锂 (LiFSI)、双三氟甲磺酰亚胺锂 (LiTFSI)、三氟甲磺酸锂 (LiTFS)、二氟草酸硼酸锂 (LiDFOB)、二草酸硼酸锂 (LiBOB)、二氟磷酸锂 (LiPO_2F_2)、二氟二草酸磷酸锂 (LiDFOP) 和四氟草酸磷酸锂 (LiTFOP) 中的一种或多种。

所述溶剂的种类不受具体的限制,可根据实际需求进行选择。在一些实施例中,作为示例,所述溶剂可包括碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸亚丙酯 (PC)、碳酸甲乙酯 (EMC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二丙酯 (DPC)、碳酸甲丙酯 (MPC)、碳酸乙丙酯 (EPC)、碳酸亚丁酯 (BC)、氟代碳酸乙烯酯 (FEC)、甲酸甲酯 (MF)、乙酸甲酯 (MA)、乙酸乙酯 (EA)、乙酸丙酯 (PA)、丙酸甲酯 (MP)、丙酸乙酯 (EP)、丙酸丙酯 (PP)、丁酸甲酯 (MB)、丁酸乙酯 (EB)、1,4-丁内酯 (GBL)、环丁砜 (SF)、二甲砜 (MSM)、甲乙砜 (EMS) 和二乙砜 (ESE) 中的一种或多种。

在一些实施例中，所述电解液还包括添加剂。例如，所述添加剂可以包括负极成膜添加剂，也可以包括正极成膜添加剂，还可以包括能够改善二次电池某些性能的添加剂，例如改善二次电池过充性能的添加剂、改善二次电池高温性能的添加剂、改善二次电池低温功率性能的添加剂等。

[隔离膜]

本公开对所述隔离膜的种类没有特别的限制，可以选用任意公知的具有良好的化学稳定性和机械稳定性的多孔结构隔离膜。

在一些实施例中，所述隔离膜的材质可以包括玻璃纤维、无纺布、聚乙烯、聚丙烯和聚偏二氟乙烯中的一种或多种。所述隔离膜可以是单层薄膜，也可以是多层复合薄膜。所述隔离膜为多层复合薄膜时，各层的材料相同或不同。

在一些实施例中，所述正极极片、所述隔离膜和所述负极极片可通过卷绕工艺或叠片工艺制成电极组件。

在一些实施例中，所述二次电池可包括外包装。该外包装可用于封装上述电极组件及电解质。

在一些实施例中，外包装可以是硬壳，例如硬塑料壳、铝壳、钢壳等。外包装也可以是软包，例如袋式软包。所述软包的材质可以是塑料，如聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）和聚丁二酸丁二醇酯（PBS）中的一种或多种。

本公开对二次电池的形状没有特别的限制，其可以是圆柱形、方形或其他任意的形状。如图 1 是作为一个示例的方形结构的二次电池 5。

在一些实施例中，如图 2 所示，外包装可包括壳体 51 和盖板 53。壳体 51 可包括底板和连接于底板上的侧板，底板和侧板围合形成容纳腔。壳体 51 具有与容纳腔连通的开口，盖板 53 用于盖设所述开口，以封闭所述容纳腔。正极极片、负极极片和隔离膜可经卷绕工艺或叠片工艺形成电极组件 52。电极组件 52 封装于所述容纳腔。电解液浸润于电极组件 52 中。二次电池 5 所含电极组件 52 的数量可以为一个或几个，可根据需求来调节。

本公开的二次电池的制备方法是公知的。在一些实施例中，可将正极极片、隔离膜、负极极片和电解液组装形成二次电池。作为示例，可将正极极片、隔离膜、负极极片经卷绕工艺或叠片工艺形成电极组件，将电极组件置于外包装中，烘干后注入电解液，经过真空封装、静置、化成、整形等工序，得到二次电池。

在本公开的一些实施例中，根据本公开的二次电池可以组装成电池模块，电池模块所含二次电池的数量可以为多个，具体数量可根据电池模块的应用和容量来调节。

图 3 是作为一个示例的电池模块 4 的示意图。如图 3 所示，在电池模块 4 中，多个二次电池 5 可以是沿电池模块 4 的长度方向依次排列设置。当然，也可以按照其他任意的方式进行排布。进一步可以通过紧固件将该多个二次电池 5 进行固定。

在一些实施例中，电池模块 4 还可以包括具有容纳空间的外壳，多个二次电池 5 容纳于该容纳空间。

在一些实施例中，上述电池模块还可以组装成电池包，电池包所含电池模块的数量可以根据电池包的应用和容量进行调节。

图 4 和图 5 是作为一个示例的电池包 1 的示意图。如图 4 和图 5 所示，在电池包 1 中可以包括电池箱和设置于电池箱中的多个电池模块 4。电池箱包括上箱体 2 和下箱体 3，

上箱体 2 用于盖设下箱体 3，并形成用于容纳电池模块 4 的封闭空间。多个电池模块 4 可以按照任意的方式排布于电池箱中。

用电装置

本公开还提供一种用电装置，所述用电装置包括本公开的二次电池、电池模块、或电池包中的至少一种。所述二次电池、电池模块或电池包可以用作所述用电装置的电源，也可以用作所述用电装置的能量存储单元。所述用电装置可以但不限于是移动设备（例如手机、平板电脑、笔记本电脑等）、电动车辆（例如纯电动车、混合动力电动车、插电式混合动力电动车、电动自行车、电动踏板车、电动高尔夫球车、电动卡车等）、电气列车、船舶及卫星、储能系统等。

所述用电装置可以根据其使用需求来选择二次电池、电池模块或电池包。

图 6 是作为一个示例的用电装置的示意图。该用电装置为纯电动车、混合动力电动车、或插电式混合动力电动车等。为了满足该用电装置对高功率和高能量密度的需求，可以采用电池包或电池模块。

作为另一个示例的用电装置可以是手机、平板电脑、笔记本电脑等。该用电装置通常要求轻薄化，可以采用二次电池作为电源。

实施例

下述实施例更具体地描述了本公开公开的内容，这些实施例仅仅用于阐述性说明，因为在本公开公开内容的范围内进行各种修改和变化对本领域技术人员来说是明显的。除非另有声明，以下实施例中所报道的所有份、百分比、和比值都是基于质量计，而且实施例中使用的所有试剂都可商购获得或是按照常规方法进行合成获得，并且可直接使用而无需进一步处理，以及实施例中使用的仪器均可商购获得。

材料 1

将镶嵌型和区域型结构占比为 63.1%的石油焦进行粗破；之后将粗碎后的物料破碎、过筛，对过筛后的物料进行整形、分级，在分级过程中去掉一定含量的细粉，得到前驱体，其中去除的细粉占石油焦原料总质量的 17%，得到的前驱体 Dv50 粒径为 15.5 μm ，粒径分布（Dv90-Dv10）/Dv50 为 1.92；细粉是指 Dv50 为 3 μm -7 μm ，且 Dv99 小于等于 30 μm 的组分。

将前驱体用艾奇逊炉进行石墨化处理，石墨化处理温度为 2800 $^{\circ}\text{C}$ ，石墨化处理的最大功率为 24000W，保持最大功率下处理 40h 后，将艾奇逊炉坩埚表面温度降温至 400 $^{\circ}\text{C}$ ，将石墨坩埚取出，筛分除磁后获得石墨材料。

石墨材料的振实密度为 1.21 g/cm^3 ，Dv1 为 1.8 μm ，Dv50 为 14.6 μm ，粒度分布（Dv90-Dv10）/Dv50 为 1.42，比表面积为 1.14 m^2/g ，石墨化度为 91.1%。

材料 2-5

材料 2-5 的制备方法与材料 1 类似，不同之处在于调整了去除细粉的比例以及前驱体的粒径分布。

材料调整参数以及具体材料性质如表 1 所示。

表 1

序号	去除细粉的质量比	前驱体粒径分布	石墨材料的振实密度 g/cm^3	石墨材料的 DV1 μm
----	----------	---------	-------------------------------------	----------------------------

材料 1	17%	1.92	1.21	1.82
材料 2	26%	1.83	1.25	2.29
材料 3	29%	1.71	1.30	2.65
材料 4	39%	1.55	1.40	4.39
材料 5	12%	2.02	1.17	1.54

实施例 1

将上述制备的材料 1、导电剂炭黑（Super P）、粘结剂丁苯橡胶、增稠剂羧甲基纤维素钠按照重量比 95.4:1.8:1.0:1.8 在适量的溶剂去离子水中充分搅拌混合，形成负极浆料。将负极浆料涂布在负极集流体铜箔的两个表面上，经干燥、冷压后，获得负极极片。负极膜层的压实密度为 1.50 g/cm^3 ，面密度为 9.4 mg/cm^2 。

将正极活性材料磷酸铁锂（LFP）、导电剂 Super P、粘结剂 PVDF 按质量比 97:1:2 进行混合，加入溶剂 N-甲基吡咯烷酮 NMP，在真空搅拌机作用下搅拌至体系呈均一状，获得正极浆料；将正极浆料均匀涂覆在正极集流体铝箔上，经过干燥、冷压、分切得到正极极片。所述正极膜层的压实密度为 2.50 g/cm^3 ，面密度为 20 mg/cm^2 。

在水含量 $< 10 \text{ ppm}$ 的氩气气氛手套箱中，将碳酸二乙酯（DEC）、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸乙烯酯（EC）按照重量比 1:1:1 进行混合得到有机溶剂，然后将 LiPF_6 溶解于上述有机溶剂中，配制成浓度为 1.0 mol/L 的电解液，然后加入碳酸亚乙烯酯（VC），VC 的含量为电解液总质量的 2%。

采用聚丙烯薄膜作为隔离膜。

将上述正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好，使隔离膜处于正、负极极片之间起到隔离的作用，然后卷绕得到电机组件；将电机组件置于外包装中，干燥后注入电解液，经过真空封装、静置、化成、整形等工序，得到锂离子电池。

实施例 2-6 和对比例 1-2

二次电池的制备方法与实施例 1 类似，不同之处在于采用了不同的石墨材料或调整了极片膜层的压实密度，详见表 2。

性能测试

（1）化成截至荷电态（SOC）测试

在 25°C 下，将实施例和对比例制备得到的注液后电池进行 0.33C 充电，收集化成过程中产生的气体，当气体总量不增加时记录对应的 SOC。

（2）黑斑情况测试

在 25°C 下，将上述各实施例和对比例的电池以 0.33C 恒流充电至电压为 3.65V ，在干燥房中进行拆解，观察负极极片的表面是否存在黑斑；黑斑总面积/负极极片总面积 $\leq 1\%$ ，且，单个极片中黑斑面积/单个极片面积 $\leq 8\%$ 定义为一级黑斑； $1\% < \text{黑斑总面积/负极极片总面积} \leq 3\%$ ，或者， $8\% < \text{单个极片中黑斑面积/单个极片面积} \leq 15\%$ 定义为二级黑斑；黑斑总面积/负极极片总面积 $> 3\%$ ，或者，单个极片中黑斑面积/单个极片面积 $> 15\%$ ，定义为三级黑斑。

（3）二次电池的循环性能测试

在 60°C 下，将上述各实施例和对比例的电池以 1C 恒流充电至电压为 3.65V ，之后以 3.65V 恒压充电至电流为 0.05C ，然后将电池以 1C 恒流放电至电压为 2.5V ，此为一个充放

电过程，记录首次循环的放电容量 C1。如此反复进行充电和放电循环，直到电池容量衰减为初始容量 C1 的 80%，记录循环圈数。

(4) 二次电池的 120 天存储稳定性测试

在 25℃的环境中，进行充放电测试，以 0.5C 恒流充电至 3.65V，然后恒压充电至电流为 0.05C，静置 5min 之后，将二次电池以 0.5C 恒流放电至 2.5V，记录此时的放电容量，即为初始放电容量。而后将电芯满充置于 60℃的环境下放置不同时间，每隔 30 天取出在 25℃测试剩余容量，此为一个存储周期，此次的放电容量即为第 1 次存储后的放电容量。随后，重复第 1 次存储测试流程，记录存储过程中的放电容量值，并以 120 天后的放电容量/初始放电容量作为 120 天的存储容量保持率。

测试结果

按照上述方法分别制备各实施例和对比例的电池，并测量各项性能参数，结果见下表。

表 2

序号	所用石墨材料	石墨材料的振实密度 g/cm ³	压实密度 g/cm ³	压实密度-振实密度 g/cm ³	化成截至 SOC	满充黑斑	循环圈数/圈	存储容量保持率
实施例 1	材料 1	1.21	1.50	0.29	17.30%	无	2116	91.50%
实施例 2	材料 2	1.25	1.50	0.25	23.10%	无	2173	91.90%
实施例 3	材料 3	1.30	1.50	0.20	35.10%	无	2219	92.10%
实施例 4	材料 4	1.40	1.55	0.15	53.30%	一级	2011	91.20%
实施例 5	材料 2	1.25	1.45	0.20	30.10%	无	2189	92.30%
实施例 6	材料 2	1.25	1.40	0.15	51.70%	一级	2132	92.70%
对比例 1	材料 2	1.25	1.35	0.10	75.30%	三级	1932	91.10%
对比例 2	材料 5	1.17	1.50	0.33	18.60%	无	1854	90.20%

由实施例和对比例的对比可见，二次电池中，负极膜层包括石墨材料，石墨材料的振实密度为 1.2g/cm³-1.4g/cm³；且负极膜层的压实密度与石墨材料的振实密度的差值大于等于 0.15g/cm³，能够在充分发挥高振实密度负极材料的优势，提高电池循环稳定性的同时降低负极黑斑的严重程度，进而改善电池的循环稳定性和存储稳定性。

由实施例 1-4 可见，石墨材料的 Dv1 为 1.5μm-3.0μm 时，电池的化成截至 SOC 进一步降低，循环稳定性进一步提高。化成是电池首次充电并激活电池内部电化学反应的过程。随着化成充电进行，锂离子从正极材料中脱嵌，通过电解液输运穿过隔膜到达负极并嵌入负极材料，从而在正负极之间形成电势差，将电能转化为电池的化学能。在化成电压达到一定值时，负极和电解液的固液界面上发生氧化还原反应，生成固态电解质界面膜(SEI 膜)。化成截至 SOC 越高，在化成过程中充入的电量越高，形成 SEI 膜所消耗的锂离子越多，在电池负极产生黑斑的严重程度越大且电池首效越低。降低电池的化成截至 SOC 有利于降低负极黑斑的严重程度，改善电池的循环稳定性和高温存储稳定性。

需要说明的是，本公开不限于上述实施方式。上述实施方式仅为示例，在本公开的技术方案范围内具有与技术思想实质相同的构成、发挥相同作用效果的实施方式均包

含在本公开的技术范围内。此外，在不脱离本公开主旨的范围内，对实施方式施加本领域技术人员能够想到的各种变形、将实施方式中的一部分构成要素加以组合而构筑的其它方式也包含在本公开的范围内。

权 利 要 求 书

1、一种二次电池，其特征在于，包括负极极片，所述负极极片包括负极集流体以及形成于所述负极集流体至少一个表面上的负极膜层，所述负极膜层包括石墨材料，所述石墨材料的振实密度为 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ ；且所述负极膜层的压实密度与所述石墨材料的振实密度的差值大于等于 $0.15\text{g}/\text{cm}^3$ 。

2、根据权利要求 1 所述的二次电池，其特征在于，所述负极膜层的压实密度小于等于 $1.55\text{g}/\text{cm}^3$ ，且大于等于 $1.40\text{g}/\text{cm}^3$ 。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的二次电池，其特征在于，所述石墨材料包括一次颗粒；可选地，基于所述石墨材料的颗粒总数量计，所述石墨材料中一次颗粒的数量占比大于等于 85%，可选为 85%-100%。

4、根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的二次电池，其特征在于，所述石墨材料的 D_{v1} 为 $1.5\mu\text{m}$ - $3.0\mu\text{m}$ ，可选为 $1.6\mu\text{m}$ - $2.8\mu\text{m}$ 。

5、根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的二次电池，其特征在于，所述石墨材料的 D_{v50} 为 $12\mu\text{m}$ - $16\mu\text{m}$ ，可选为 $13\mu\text{m}$ - $15\mu\text{m}$ 。

6、根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的二次电池，其特征在于，所述石墨材料的粒度分布 $(D_{v90}-D_{v10})/D_{v50}$ 为 1.2-1.70，可选为 1.35-1.60。

7、根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的二次电池，其特征在于，所述石墨材料的比表面积为 $0.6\text{m}^2/\text{g}$ - $1.5\text{m}^2/\text{g}$ ，可选为 $0.9\text{m}^2/\text{g}$ - $1.4\text{m}^2/\text{g}$ 。

8、根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的二次电池，其特征在于，所述石墨材料的吸油值小于等于 $45\text{ml}/100\text{g}$ ，可选为 $30\text{ml}/100\text{g}$ - $45\text{ml}/100\text{g}$ 。

9、根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的二次电池，其特征在于，所述石墨材料的石墨化度为 88%-93%，可选为 89%-92%。

10、根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的二次电池，其特征在于，所述负极膜层的面密度为 $7\text{mg}/\text{cm}^2$ ~ $14\text{mg}/\text{cm}^2$ ，可选为 $9\text{mg}/\text{cm}^2$ ~ $12\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

11、根据权利要求 1 至 10 中任一项所述的二次电池，其特征在于，所述石墨材料包括人造石墨。

12、一种用电装置，包括权利要求 1-11 中任一项所述的二次电池。

5

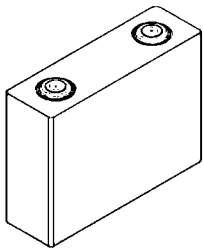


图 1

5

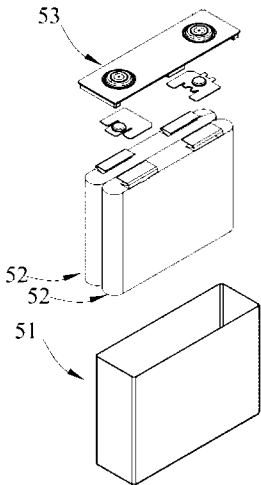


图 2

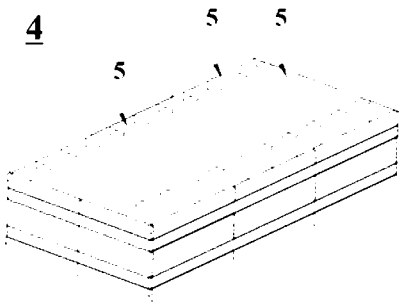


图 3

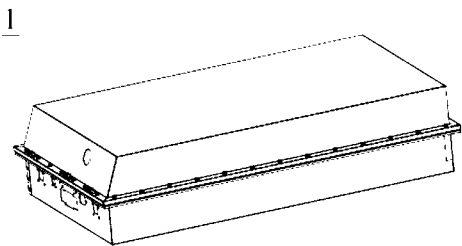


图 4

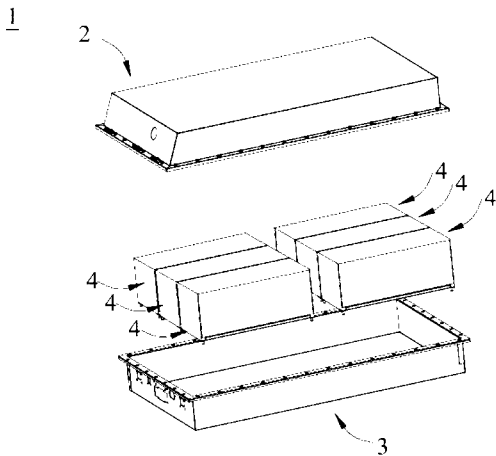


图 5

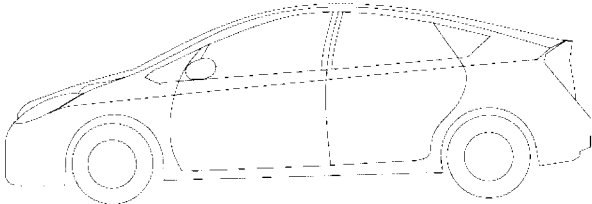


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/104988

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/36(2006.01)i; H01M4/587(2010.01)i; H01M10/0525(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNTXT; ENTXT; ENTXTC; CNKI: 电池, 石墨, 负极, 阳极, 振实密度, 压实密度, 人造石墨, battery, graphite, negative, anode, tap, density, compacted, artificial

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 114156446 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) 08 March 2022 (2022-03-08) description, paragraphs 4-93	1-12
X	CN 113207313 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 03 August 2021 (2021-08-03) description, paragraphs 5-155	1-12
A	CN 110350178 A (ZHANGZHOU JUMING GRAPHITE MATERIAL CO., LTD.) 18 October 2019 (2019-10-18) entire document	1-12
A	CN 114122329 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) 01 March 2022 (2022-03-01) entire document	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 September 2024

Date of mailing of the international search report

27 September 2024

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2024/104988

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	114156446	A	08 March 2022	None	
CN	113207313	A	03 August 2021	None	
CN	110350178	A	18 October 2019	None	
CN	114122329	A	01 March 2022	None	

A. 主题的分类

H01M4/36(2006.01)i; H01M4/587(2010.01)i; H01M10/0525(2010.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: H01M

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS;CNTXT;ENTXT;ENTXTC;CNKI:电池, 石墨, 负极, 阳极, 振实密度, 压实密度, 人造石墨, battery, graphite, negative, anode, tap, density, compacted, artificial

C. 相关文件

类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 114156446 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2022年3月8日 (2022 - 03 - 08) 说明书第4-93段	1-12
X	CN 113207313 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2021年8月3日 (2021 - 08 - 03) 说明书第5-155段	1-12
A	CN 110350178 A (漳州巨铭石墨材料有限公司) 2019年10月18日 (2019 - 10 - 18) 全文	1-12
A	CN 114122329 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2022年3月1日 (2022 - 03 - 01) 全文	1-12

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2024年9月19日

国际检索报告邮寄日期

2024年9月27日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

付花荣

电话号码 (+86) 010-53961279

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2024/104988

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	114156446	A	2022年3月8日	无	
CN	113207313	A	2021年8月3日	无	
CN	110350178	A	2019年10月18日	无	
CN	114122329	A	2022年3月1日	无	